

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2002年3月7日(07.03.02)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 02/18699 A1

(51) 国际分类号<sup>7</sup>: D06M 11/83, 11/42, 23/00, A61K 33/38

(21) 国际申请号: PCT/CN00/00257

(22) 国际申请日: 2000年9月1日(01.09.00)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 上海兰格科技发展有限公司(SHANGHAI LANGE SCIENTIFIC DEVELOPMENT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市虹桥镇新桥路 138 号, Shanghai 200003 (CN).

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈少军(CHAN, Siukwan) [CN/CN]; 陈英华(CHEN, Melhua) [CN/CN]; 中国上海市虹桥镇新桥路 138 号, Shanghai 200003 (CN).

(74) 代理人: 上海华东专利事务所(SHANGHAI HUA DONG PATENT AGENCY); 中国上海市岳阳路 319 号, Shanghai 200031 (CN).

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO 专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期 PCT 公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A NANOMETRE-SILVER, LONG-ACTING, BROAD SPECTRUM, ANTIMICROBIAL, MOULDPROOF GRANULE AND ITS PRODUCING METHODS

(54) 发明名称: 一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒及其制作方法

(57) Abstract: The invention discloses a kind of nanometre-silver, long-acting, broad spectrum, antimicrobial, mouldproof granule and producing methods thereof, especially to modify the characteristic of multi-micropore nonmetal ore(silicate), particularly to let concavo-convex stick clay's surface and micropore adhere nanometer size silver, and confer it long-acting broad spectrum antimicrobial mouldproof property, that can be also used for producing plastics, ceramic, constructional material, rubber item and ornamental textiles. The invention has good antimicrobial property, broad antimicrobia spectrum, wide use, and the method is simple, operate easily.

(57) 摘要

一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒及其制造方法, 尤其是对具有多微孔的非金属矿(硅酸盐)进行改性, 具体是在凹凸棒粘土的表面及微孔中附有纳米级的元素银, 使之具有广谱长效抗菌防霉性能, 并能适用于制造具有抗菌防霉作用的塑料、陶瓷、建筑涂料、橡胶制品等, 也可在装饰纺织品上得以应用。具有抗菌性能好, 抗菌谱广; 用途广泛; 制造方法简单, 易操作。

WO 02/18699 A1

## 一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒及其制造方法

### 技术领域

本发明是一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒及其制造方法,尤其是对具有多微孔的非金属矿(硅酸盐粘土)进行改性,使之具有广谱长效抗菌防霉性能。

### 背景技术

通常,住房环境及日常用具本身不具有抗菌防霉除臭的效果,而居室内微生物和细菌的繁殖,形成诸如地毯综合症,空调综合症和电冰箱的污染等,这些都影响着人们的身心健康。随着人们对健康需求的增加,各领域内的抗菌防霉功能性产品也应运而生。诸如,在纺织品上进行抗菌防霉功能性的整理;在家用电器或食品容器的塑料中加入抗菌剂使其具有抗菌防霉性能;在建筑涂料中添加过渡金属氧化物,使有机物和微生物与其作用而被氧化或分解;在陶瓷的涂釉层中加入抗菌物质,以防止处于阴暗潮湿、不易清洁的卫生洁具上细菌的繁殖和生长。

中国专利 CN98126231.7 公开了一种家电用抗菌高分子材料,是将含沸石、硫酸锌、氧化锌、硝酸银的抗菌剂与聚乙烯,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物共混成抗菌母粒。但该材料制造方法较复杂,且因为沸石与水的相容性和相容性较差,应用受到一定的局限。此类由沸石吸附银系抗菌物质的文献也可见 US5,900,258 等。中国专利 94118576.1 提出一种将灯心草科植物茎髓的颗粒经化学和物理处理,使超细粒的银牢固地附着在颗粒的表面。此方法由于其载体是草科植物茎髓的颗粒,因此在耐高温,尤其是诸如应用在陶瓷上时,无法适用。

### 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的缺陷，提出一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒及其制造方法，且所述抗菌防霉颗粒能适用于制造具有抗菌防霉作用的塑料、陶瓷、建筑涂料、橡胶制品等，也可在装饰纺织品上得以应用。

本发明的目的是通过以下技术方案得以实现的：选择凹凸棒粘土 Attapulgite (也有文献称坡缕石 Palygorskite) 或类似的具有微孔状的硅酸盐作为载体，利用其存在的大量的微孔，通过化学和物理方法处理，在其微孔内引入纳米级的银系抗菌防霉物质，在不改变凹凸棒粘土本身基本特性用途的前提下，使其具有广谱抗菌防霉作用，并且在家电塑料、塑料薄膜、建筑涂料、陶瓷及橡胶制品上得以应用。

根据以上技术方案，本发明的特征是在凹凸棒粘土的表面及微孔中附有纳米级的元素银。

根据以上技术方案，本发明的特征还在于按下述配比及制造方法进行制造：

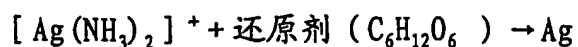
凹凸棒粘土 100 - 1000g

AgNO<sub>3</sub> 10-20g

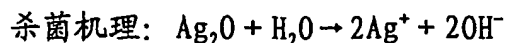
NaOH : 1 - 3g, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O: 10 - 30ml, 同时还包括甲醛或葡萄糖或过氧化氢等还原剂。

制造时，先将 AgNO<sub>3</sub> 与 NaOH 反应，再加入 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O，形成 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 再将凹凸棒粘土放入，维持浴比 1:10-20，经 1 - 2 小时搅拌，呈胶体状溶液，进一步放入还原剂，此时在凹凸棒粘土的表面及微孔中析出金属银，经焙烘，金属银的表面被氧化成氧化银 Ag<sub>2</sub>O。经过滤、焙烘、粉碎制成。

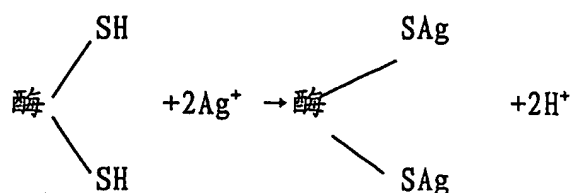
反应机理：Ag<sup>+</sup> + 2NH<sub>3</sub> → [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



Ag 经氧化其表面生成  $Ag_2O$



$Ag^+$ 在微量水存在的条件下, 可易与带阴电的细菌蛋白中的特有基因(如  $-SH$ ) 发生络合作用, 使细菌赖以生存的活性酶丧失活性, 从而达到杀菌的目的。



根据经典理论, 银是比较稳定的物质, 基本不溶于水, 且本身的杀菌力及抗菌谱既没有那么强也没有那么广, 只有通过将银的材料尺度上的细微化, 使其达到  $10^{-9}M$  的纳米级, 充分利用它的表面效应。小尺寸效应和利用它反映出的不同于宏观世界银的各种新的特异性质和效应, 实现其长效性、广谱性、抗菌强、稳定性好、遇水功效不但不减弱, 反而增强的特性和在杀灭致病菌的过程中, 不受人体酸碱度的影响等等特性。纳米银技术是建立在量子化学、材料化学、生物化学三大基础学科上的产物, 通过将银的材料尺度上的细微化, 使其达到  $10^{-9}M$  的纳米级。由于其表面积大大增加, 表面结构也发生较大变化, 表面活性大大增强, 并表现出极高的特异性功能。有文献报道, 经检测, 对致病菌的 MIC 为 0.16 ~ 8.97 毫克/毫升, MBC 为 3.05 ~ 81.97 毫克/毫升, 其杀菌能力提高了 200 多倍。

为了实现纳米银技术, 本发明选用在结构上有大量微孔的凹凸棒粘土, 根据文献报道, 它是一种层链状镁质硅酸盐, 其晶体内部包括大量的孔道,

孔的半径尺寸在 50-55Å, 而且具有优良的吸附性、胶体性和催化性等特殊性能。由于其存在库仑静电力, 而对阳离子具有强烈的吸附作用; 同时其还具有较强的阳离子交换能力。因此可将银离子吸附在其微孔中, 再通过化学反应, 使其还原成银。由于微孔的尺寸大小局限, 使存在于孔中的元素银的尺寸也为纳米级, 即为纳米级的银。

比较现有技术, 本发明具有以下显著的特点和明显的进步:

1, 所用载体凹凸棒粘土不仅成本低, 开采方便, 在中国的蕴藏量极为丰富, 更重要的是, 充分利用了其相容性好, 原本已作为填充物质, 在塑料、橡胶、涂料及陶瓷等领域中广泛使用的特点, 在不对所述领域制造工艺产生影响的前提下, 可使其增加产生抗菌防霉除臭的功效。

2, 由于采用了纳米技术, 因此本发明颗粒的抗菌性能好, 抗菌谱广, 对以下致病细菌和真菌有明显杀伤作用。

化脓性球菌: 金黄色葡萄球菌、乙型链球菌、肺炎球菌、脑膜炎双球菌、淋病双球菌

肠道杆菌: 大肠杆菌、痢疾杆菌、伤寒杆菌、副伤寒杆菌、鼠伤寒杆菌、肠炎杆菌、猪霍乱杆菌、变形杆菌、肺炎杆菌、绿脓杆菌

致病真菌: 白念珠菌、新型隐球菌、石膏样毛癣菌、红色毛癣菌、玫瑰色毛癣菌、絮状表皮癣菌、黄癣菌、石膏样小孢子菌、毛霉菌、曲霉菌

3, 本发明制造方法简单, 易操作。

4, 用途广泛。利用凹凸棒粘土可作为填充料的特性, 将改性后的本发明粘土颗粒, 应用于塑料制品和薄膜、橡胶、涂料及陶瓷等领域中, 且不影响

它们的性能。

本发明方法中，作为载体的凹凸棒粘土也可由膨润土、海泡石、硅藻土等具有微孔状的硅酸盐材料代替。但产生抗菌防霉效果以凹凸棒粘土为最佳。

### 本发明的最佳实施方式

下面结合实施例，对本发明进行进一步的描述：

#### 实施例 1.

取  $\text{AgNO}_3$  16 克，溶于 600 升水中，加入  $\text{NaOH}$  2 克，加入 26% 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  250ml，再加入 200 目粉状的凹凸棒粘土 100 克，混合均匀，室温下搅拌 1.5 小时，使之与前浴中的溶液充分反应，直至反应溶液呈胶体状，取过氧化氢 60 ml，加入其中，加温至  $70^\circ\text{C}$ ，使吸附于凹凸棒粘土微孔内的  $\text{Ag}^+$  得以还原。再将所有溶液通过过滤装置过滤，得到粘稠状的物质，经焙烘，干燥，得块状物，再粉碎至 200 目粉状。

#### 实施例 2.

取  $\text{AgNO}_3$  20 克，溶于 800 升水中，加入  $\text{NaOH}$  1.6 克，加入 26% 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  30ml，再加入 300 目粉状的凹凸棒粘土 500 克，混合均匀，在室温下搅拌 1.8 小时，使之与前浴中的溶液充分反应，直至反应溶液呈胶体状，取过氧化氢 3.4 ml，加入其中，升温至  $75^\circ\text{C}$ ，使吸附于凹凸棒粘土微孔内的  $\text{Ag}^+$  得以还原。再将所有溶液通过离心过滤装置过滤，得到粘稠状的物质，经焙烘，干燥，得块状物，再粉碎至 200 目粉状。

#### 实施例 3.

取  $\text{AgNO}_3$  16 克，溶于 50 升水中，加入  $\text{NaOH}$  1.6 克，再加水至 800 升，

加入 26%的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  25ml, 再加入 200 目粉状的凹凸棒粘土 1000 克, 混合均匀, 在室温下, 搅拌 2 小时, 使之与前浴中的溶液充分反应, 直至反应溶液呈胶体状, 取过葡萄糖 78 ml, 加入其中, 升温至  $70^\circ\text{C}$ , 使吸附于凹凸棒粘土微孔内的  $\text{Ag}^+$  得以还原。再将所有溶液通过过滤装置过滤, 得到粘稠状物质, 经焙烘, 干燥, 得块状物, 再粉碎至 200 目粉状。

#### 实施例 4.

取  $\text{AgNO}_3$  16 克, 溶于 100 升水中, 加入  $\text{NaOH}$  1.6 克, 加水至 500 升, 加入 26%的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  25ml, 再加入 200 目粉状的凹凸棒粘土 800 克, 混合均匀, 在室温下搅拌 2 小时, 使之与前浴中的溶液充分反应, 直至反应溶液呈胶体状, 取甲醛 30 ml, 加入其中, 升温至  $78^\circ\text{C}$ , 使吸附于凹凸棒粘土微孔内的  $\text{Ag}^+$  得以还原。再将所有溶液通过离心机过滤, 得到粘稠状物质, 经焙烘, 干燥, 得块状物, 再粉碎至 300 目粉状。

## 权 利 要 求

1. 一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒，其特征在于它是在具有微孔的非金属矿硅酸盐的表面及微孔中附有纳米级的元素银。

2. 如权利要求 1 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒，其特征在于它是在凹凸棒粘土的表面及微孔中附有纳米级的元素银。

3. 一种纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒的制造方法，其特征在于按下述比例配比：凹凸棒粘土 100-1000g

$\text{AgNO}_3$  10-20g

$\text{NaOH}$  : 1-3g,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 10-30ml, 同时还包括甲醛或葡萄糖或过氧化氢等还原剂。

4. 如权利要求 3 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒的制造方法，其特征在于制造步骤为：

a. 先将  $\text{AgNO}_3$  与  $\text{NaOH}$  反应，再加入  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，形成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ；

b. 将凹凸棒粘土放入上述反应液中，维持浴比 1:10-20，经 1-2 小时搅拌，呈胶体状溶液；

c. 进一步放入还原剂，加温 70-80℃，在凹凸棒粘土的表面及微孔中析出金属银；

d. 经过滤、脱水，再加氧焙烘，金属银的表面被氧化成氧化银  $\text{Ag}_2\text{O}$ ，

e. 粉碎制成。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒的制造方法，其特征在于还原剂甲醛的量为 20-30ml。

6. 如权利要求 3 或 4 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒的制造方法，



其特征在于还原剂葡萄糖或过氧化氢的量为 60-80ml。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒，其特征在于它可以作为塑料的填充料。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒，其特征在于它可以作为橡胶的填充料。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银长效广谱抗菌防霉颗粒，其特征在于它可以作为建筑涂料的填充料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN00/00257

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>7</sup> D06M11/83,D06M11/42,D06M23/00,A61K33/38,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>7</sup> D06M,A61K,B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,EMBL,DBBJ,PDB, PIR,WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | CN1128188 A,full text  | 1-9                   |
| A         | CN1241662 A,full text  | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15.Mar.2001 (15.03.01)

Date of mailing of the international search report  
29 MAR 2001 (29.03.01)

Name and mailing address of the ISA/CN  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,  
100088 Beijing, China  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Wang PengFei

Telephone No. 86-10-62093145

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN00/00257

A. 主题的分类

IPC<sup>7</sup> D06M11/83,D06M11/42,D06M23/00,A61K33/38,

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC<sup>7</sup> D06M,A61K,B22F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

CNPAT,EMBL,DDBJ,PDB, PIR,WPI

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求编号 |
|------|-------------------|-----------|
| A    | CN1128188 A,全文    | 1—9       |
| A    | CN1241662 A 全文    | 1—9       |

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

\* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇

引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相

抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的

发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件

结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

15.3 月.2001(15.03.01)

国际检索报告邮寄日期

29. 3月 2001(29.03.01)

国际检索单位名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局专利局  
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员:



电话号码: 86-10-62093145